

철강 조직의 열적안정성

— 총상펄라이트의 구상화 속도식 —

Thermal Stability of Microstructure in Steel

위명용

충북대학교 재료공학과

1. 서 론

공업재료는 일반적으로 제일 먼저 사용목적에 따라 화학조성이 정해져 만들어지고, 그 다음 가공이나 열처리에 의해 최적한 조직으로 조정되어진다. 여기에서 "가공-열처리"를 열역학적 입장에서 보면, Fig. 1과 같이, (1) 가공 또는 급냉 등에 의한 변형조직, 급냉조직 또는 과포화 고용체 등과 같이 열역학적으로 불안정한 상태로 되는 제 1단계의 처리, (2) 어닐링, 템퍼링, 시효처리 등으로 열역학적으로 불안정한 상태에서부터 보다 안정한

상태로 변화하는 정도를 제어하는 제 2단계의 처리가 있다[1,2]. 그러나, 이상과 같은 처리의 그 어느 방법을 취하더라도 최종적으로 얻어지는 조직의 대부분은 자유에너지가 어느 정도 높아 있는 상태에 있게 마련이다. 따라서, 규정이상의 온도에 가열하면, 자유에너지가 더 낮아져 보다 안정한 상태로 변한 조직으로 된다. 즉, 분해조직 또는 조대한 조직으로 변한다. 이와 같은 사실을 열역학적인 입장에서 해석하는 일은, 장차 재료설계에서 중요한 정보로 사용되기 때문에 "조직의 안정성 (Stability of Microstructure)[3,4,5]이라는 관점에서 매우 중요한 과제의 하나로 되어 있다.

이러한 불안정성에 기인한 조직의 변화를 종합하여 그림으로 나타낸 것이 Fig. 2이다. 그림에서와 같이, 조직의 변화 원인을 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 즉, 하나는 화학적인 불안정성에 기인한 것과 또 하나는 물리적 불안정성에 기인한 것을 들 수가 있다. 본 논문에서는 물리적 불안정성에 기인한 조직의 변화중 계면에너지의 감소로 조직의 안정성을 얻기 위해 보다 안정한 조직으로 변해가는 현상중 "총상펄라이트의 구상화"를 주제로 구상화 속도식을 유도해 내는 것을 목적으로 한 사항을 논하고자 한다.

참고로, 계면에너지의 감소를 구동력으로 하여 일어나는 조직 변화 중, 입자의 성장, 결정립 성장 그리고 총상펄라이트의 구상화 과정을 모식도로 나타내 보면 Fig. 3과 같다. 그리고, 여기에 입자 성장과 결정립 성장(2상강의 결정립)과정의 실례를 사진으로 나타낸 것이 Fig. 4와 Fig. 5이다.

2. 시험 방법

"총상 펄라이트의 구상화 속도식"을 연구하기 위해, 대표적인 총상 조직을 얻을 수 있는 Fe-C계 펄라이트

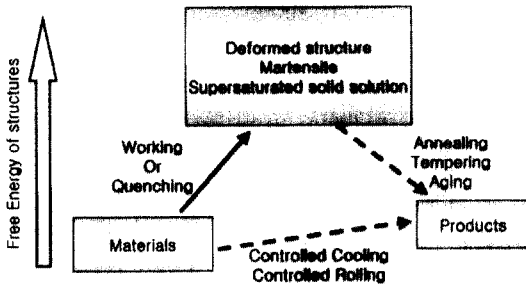


Fig. 1. Free energy changes due to heat-or mechanical-treatment of materials.

Structural changes due to instability in iron and steel.

Structural Changes due to chemical instability:	
1) Transition from metastable phase	Precipitation from supersaturated solid solution or martensite Graphitization of cementite. Crystallization of amorphous phase.
2) Homogenization of segregation.	
Structural changes due to physical instability:	
1) Release of strain energy :	Recovery and recrystallization. Precipitate coarsening.
2) Decrease of interface energy	Grain growth. Spheroidization of pearlite.

Fig. 2. Structural changes due to instability in iron and steel.

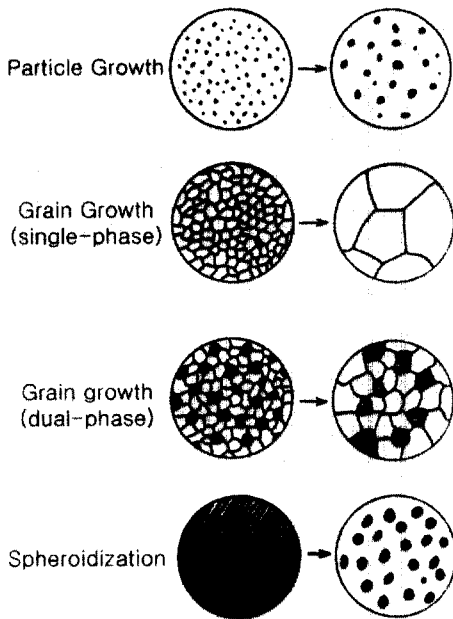


Fig. 3. Growth phenomena studied in the present work.

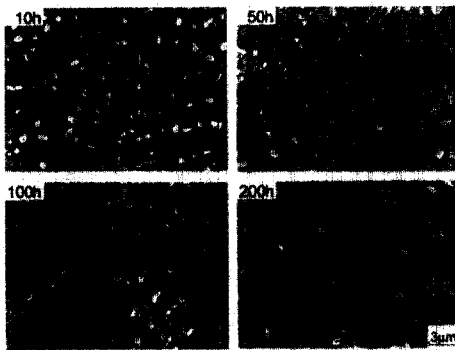


Fig. 4. Growth of Mo_6C carbides at $1000^\circ C$.

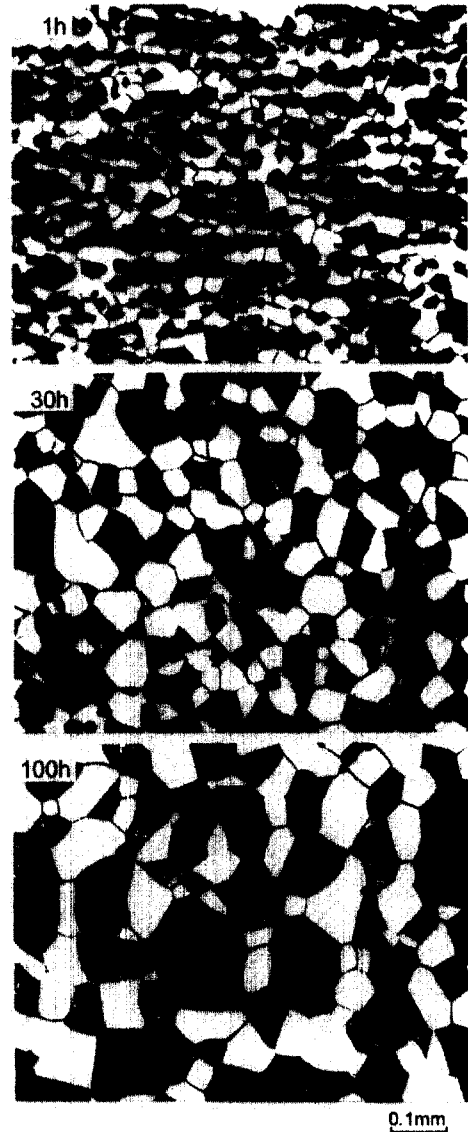


Fig. 5. Microstructure of dual-phase steel(55%) annealed at $1100^\circ C$ for 1,30 and 100h.

와 Fe-Cr합금을 침탄하여 얻을 수 있는 델타 펄라이트 (δ -pearlite)의 재료를 제작하여, Fe-C계 펄라이트 조직은 500, 600, $700^\circ C$ 에서 1시간~300시간까지, 그리고 Fe-Cr합금에서 델타 펄라이트를 1100, 1150, $1200^\circ C$ 에서 각각 10시간~300시간동안 가열하였는데, 이 때의 과정을 그림으로 정리한 것이 Fig. 6이다.

Fe-C계 합금 시료 중, 0.3% Cr과 1% Cr를 첨가하는 두 종류의 시편을 추가하는 것은 Fe-C계 탄소강에 가장 많이 첨가되는 합금원소 중 Cr를 선택, 이 Cr를 첨가하였을 때의 구상화 속도에 대한 영향을 함께 조사하기 위해서였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 7, 8, 9는 Fe-0.8%계 펄라이트 층상조직을 각각 $500^\circ C$, $600^\circ C$ 그리고 $700^\circ C$ 에서 1시간에서 300시간까지 가열하였을 때의 구상화되어 가는 조직 사진이다. Fig. 10은 Fe-0.8%C-0.3%Cr의, 그리고 Fig. 11은 Fe-0.7%C-1%Cr강을 각각 $700^\circ C$ 에서 1시간에서 300시간

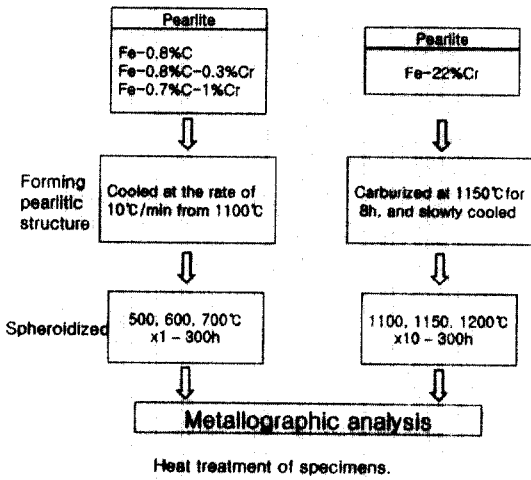


Fig. 6. Heat treatment of specimens.

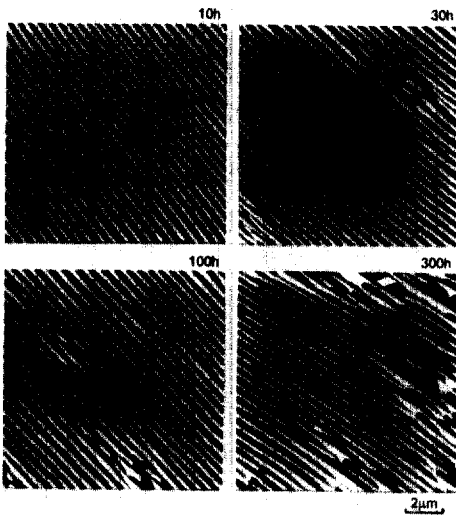


Fig. 7. Changes in microstructure of Fe-C pearlite during annealing at 500°C.

까지 가열하였을 때 층상펄라이트조직이 구상화로 되어 가는 과정의 조직사진이다. 그리고, Fig. 12, 13, 14는 Fe-Cr계 δ펄라이트 조직을 각각 1100°C, 1150°C, 1200°C에서 30시간, 100시간, 300시간 가열하였을 때의 구상화 과정을 나타낸 조직 사진이다. 이상의 실험 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 Fe-C계는 물론 Fe-Cr 합금에서 초기의 질서정연했던 층상펄라이트조직도 가열시간의 증가와 가열 온도의 증가에 따라 급격하게 전체 이상 계면적(Total interface area: S)이 감소하여, 나중에는 층상조직이 구상조직으로 변하여 감을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 이상계면을 많이 가지고 있는

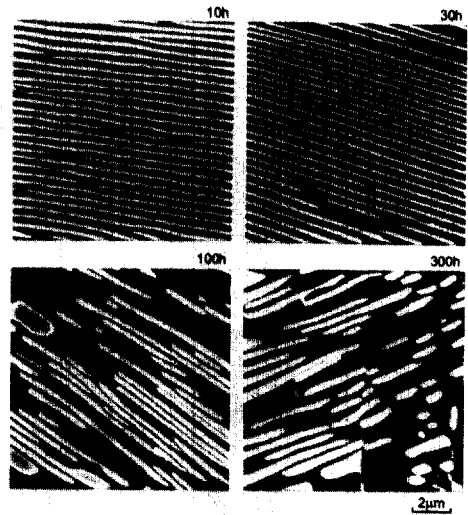


Fig. 8. Changes in microstructure of Fe-C Pearlite during annealing at 600°C.

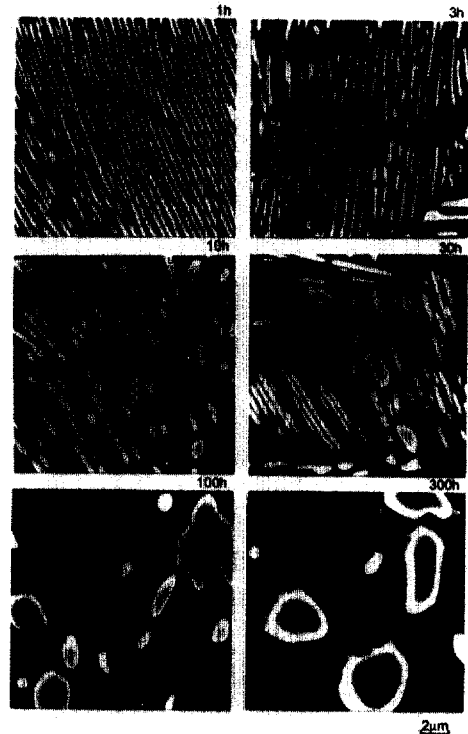


Fig. 9. Changes in microstructure of Fe-C pearlite during annealing at 700°C.

므로 인한 조직의 불안정성을 이상계면을 감소하여 감으로 인한 조직의 열적 안정성을 위한 조직의 변화라 하겠다. 여기서 전체 이상계면적 $S(\text{mm}^2/\text{mm}^3)$ 은 조직상

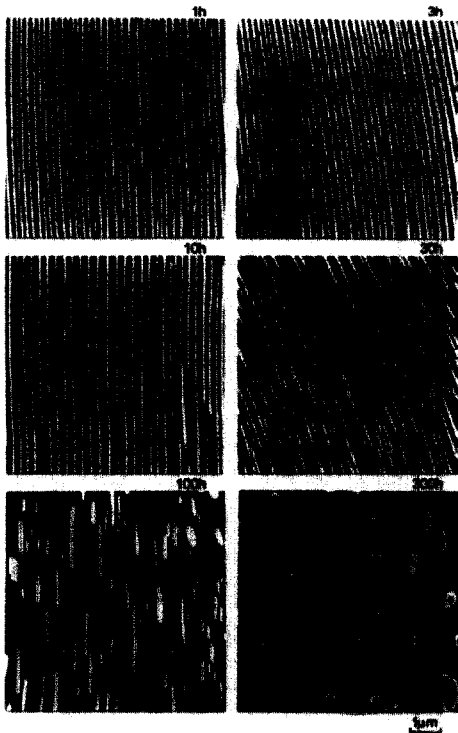


Fig. 10. Changes in microstructure of Fe-C pearlite in Fe-0.8%C-0.3%Cr steel during annealing at 700°C.

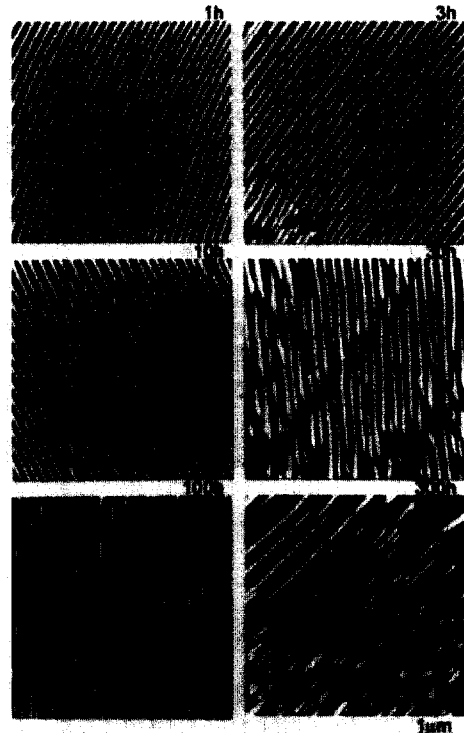


Fig. 11. Changes in microstructure of Fe-C pearlite in Fe-0.7%C-1%Cr steel during annealing at 700°C.

에 그은 임의의 단위길이의 테스트라인과 상 계면과의 교점 수; P_L 를 구한 다음, $S=2P_L$ 의 관계[6,7]를 이용하여 구하였다. 이와 같은 사실은, 2상 조직은 그것이 층상조직이던 분산조직이던 간에 상계면의 총면적 S 가 많을수록 여분의 계면에너지를 소유하기 때문에 불안정한 상태가 되며, 이러한 불안정한 상태의 것을 어닐링하여 줌으로서 처음의 S 값은 감소하게 되는 것이다[8,9].

따라서 이 S 값의 역수, 즉 $1/S$ 은 2상 조직의 치밀성 (fineness)을 나타내는 하나의 파라미터라고 생각할 수가 있다. 어닐링에 의한 S 의 감소는 말하자면 조직의 조대화 과정이라고도 말할 수 있다.

3.1. 층상 조직의 구상화 과정의 속도식

한편, 2상 조직의 조대화에는 물질의 이동이 동반되어야 한다는 점을 고려하여, 물질 이동 법칙의 사고 방식을 기초로 하여 조직의 조대화 과정의 속도식을 도출하여 보자.

일반적으로 물질 이동에 기인하는 현상에는 다음과 같은 관계가 성립되어있음이 잘 알려져 있다.

$$; V = M \times \Delta G \dots \dots \dots (1)$$

여기서 V 는 이 현상의 속도이고, M 은 이동도라 불리는 파라미터로, 원자의 움직임 즉 확산계수 D 에 비례하고, 이동거리에 반비례하는 항이고, 또 ΔG 는 이 현상을 구동하는 자유에너지이다.

이 (1)식을 조직의 조대화 과정에 대응시키기 위해, (1)식의 각 항과 앞에서 도입한 $1/S$ 과의 관계를 정리하여 보면 다음과 같다.

(1) 조직의 조대화 속도 v 는 조직의 치밀성을 나타내는 $1/S$ 의 시간에 대한 미분값 즉, $d(1/S)/dt$ 에 비례한다.

(2) 이동도 M 은 체확산계수 D 에 비례하고, $1/S$ 에 반비례한다.

(3) 구동력 ΔG 는 계면장력 σ 에 비례하고, $1/S$ 에 반비례한다.

이상의 관계를 식(1)에 대입 : 정리하면 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$; d(1/S) / dt = A \cdot D \sigma S^2 \dots \dots \dots (2)$$

따라서 이 (2)식을 dt 에 대해 적분하면 다음과 같은 (3)식이 얻어질 것이다.

$$; (1/S)^3 - (1/S_0)^3 = k^s \cdot t \dots \dots \dots (3)$$

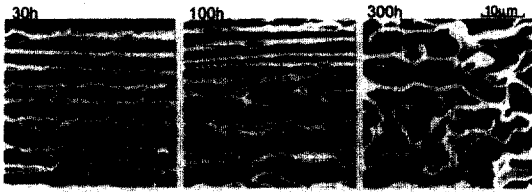


Fig. 12. Changes in microstructure of delta-pearlite during annealing at 1100°C (by SEM).

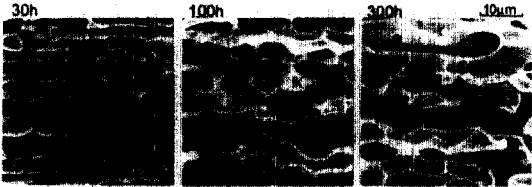


Fig. 13. Changes in microstructure of delta-pearlite during annealing at 1150°C (by SEM).



Fig. 14. Changes in microstructure of delta-pearlite during annealing at 1200°C (by SEM).

식 중, S_0 는 $t=0$ 일 때의 S 값이고 k^0 는 D 와 σ 에 비례하는 비례계수이다. 이 (3)식은 2상 조직의 조대화에 대한 일반법칙이라고도 생각할 수 있다. 따라서 앞에서 얻은 실험값 중에서 대표적으로 Fe-C계 및 Fe-Cr합금의 실험값을 $(1/S)^3$ 과 t 의 관계로 정리한 결과를 Fig. 15와 Fig. 16에 나타내었다. 그림에서와 같이 $(1/S)^3$ 과 t 사이에는 좋은 직선관계가 얻어졌다.

이와 같은 사실은 총상펄라이트 조직으로부터 구상화로 가는 과정을 (3)식으로 기술할 수 있음이 확인되었다고 하겠다.

3.2. 구상화 속도식과 Ostwald성장법칙과의 관계

앞에서 도출한 총상조직의 구상화 속도식 (3)은 분산조직이 체확산에 의해 조대화될 때의 Ostwald 성장법칙과 대비해 볼 수가 있다. 즉 반경 r 인 시멘타이트의 분산입자가 체확산 기구에 의해 조대화될 때의 Ostwald 성장은 이미 잘 알려져 있는바와 같이 다음 식과 같다.

$$r^3 - r_0^3 = k^0 \cdot t \dots\dots\dots (4)$$

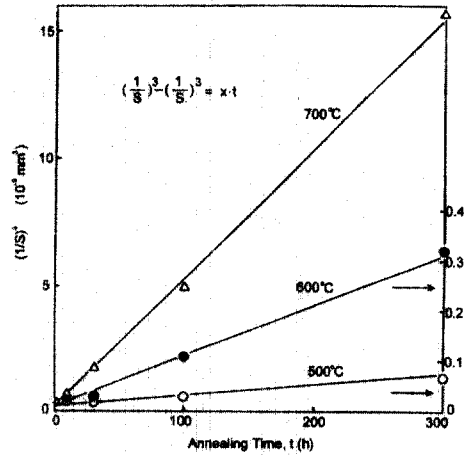


Fig. 15. Relations between $(1/S)^3$ and t in Fe-C pearlite.

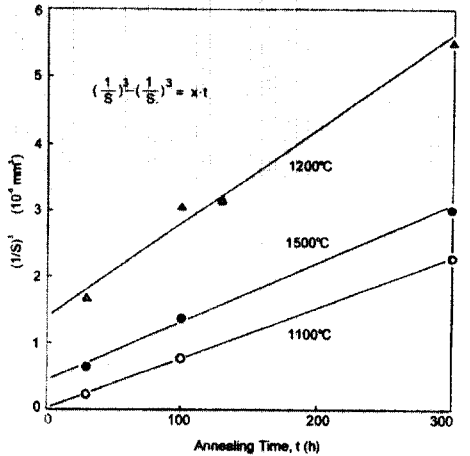


Fig. 16. Relations between $(1/S)^3$ and t in delta pearlite.

여기서 k^0 는 비례계수인 속도정수로서, Fe-C 2원계와 Fe-C-M 3원계에 대해서는 다음과 같은 관계값을 갖음이 알려져 있다[10,11,12].

$$(Fe-C) : k^0 = 8\sigma V D x_c / 9RT \dots\dots\dots (5)$$

$$(Fe-C-M) : k^0 = 8\sigma V D_M / 27RT (K_M^{0/\alpha} - 1)^2 \cdot X_M \dots\dots\dots (6)$$

식 중의 V 는 시멘타이트의 몰용적, x_c 는 페라이트에 대한 탄소의 원자분율, $K_M^{0/\alpha}$ 는 합금원소(M)의 시멘타이트(θ)와 페라이트(α)사이의 분배계수, X_M 은 치환형 합금 원자의 분율이다. 또 (5)식 중 D 는 C원자와 Fe원자의 확산이 복합된 과정의 확산계수다. 지금, 평균반경 r , 체적분율이 f 인 시멘타이트입자가 단위 체적 중에 소유하는 총계면적 S 는,

$$S = f / (4\pi r^3 / 3) \cdot 4\pi r^2 = 3f/r \dots\dots\dots (7)$$

이 S값을 앞에서 도출한 (3)식에 대입하면,

$$r^3 - r_0^3 = (3f)^3 \cdot k^s \cdot t \dots\dots\dots (8)$$

여기서 (4)식과 (8)식을 비교해 보면, 구상화 과정의 최종단계에서는 k^s와 k⁰사이에는 다음과 같은 관계가 존재함을 알 수 있다.

$$k^s = k^0 / (3f)^3 \dots\dots\dots (9)$$

한편, Fe-C 계에 Cr을 첨가하였을 때의 영향은 Fe-C-M계에서의 k⁰값을 나타낸 식(6)을 보면 알 수 있다. 즉 (6)식 중 분모의 괄호 내에 있는 K_M⁰값이 크면 클수록 k⁰값 즉 속도정수를 작게 하기 때문에 구상화 속도를 지연시키는 효과를 가져옴을 알 수 있다. 첨가 원소인 Cr은 이 분배계수 값이 큰 원소이므로 Cr을 첨가하였을 때의 구상화속도는 순수한 Fe-C계의 층상펄라이트의 구상화속도 보다 더 느리게 하는 결과를 나타냄을 알 수 있다.

4. 결 론

층상펄라이트의 구상화 과정을 정량적으로 파악함을 목적으로, 공석강의 층상펄라이트의 구상화에 대해 실험한 결과를, 속도론적 해석을 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 층상펄라이트의 구상화 속도식은 다음과 같은 3승 법칙으로 기술된다. ;

$$(1/S)^3 - (1/S_0)^3 = k^s \cdot t$$

2) 이 때의 속도정수 k^s값은, 체확산율속의 Ostwald성

장법칙에서의 속도정수 k⁰와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$k^s = k^0 / (3f)^3$$

3) Fe-C계 펄라이트의 구상화 속도는, 여기에 소량의 Cr첨가로 지연된다. 이는 Cr의 기질 과 석출상 사이의 분배계수가 크기 때문이다.

5. 참고문헌

1. J. G. Byrne : Recovery, Recrystallization and Grain Growth, Macmillon Service in Materials Science, (1965)
2. 阿部秀夫 : 再結晶, 共立 (1979)
3. J. W. Martin and R. D. Doherty : Stability of Microstructure in Metallic Systems, Cambridge University Press, (1976)
4. F. B. Pickering : Physical Metallurgy and the Design of Steels, Appleid Science Publishers, (1978)
5. V. Gatlman ed : Phase Stability in High Temperature Alloys, Appleid Science Publishers, (1981)
6. C. S. Smith and L. Guttman : Trans. AIME, 197 (1953) 81
7. E. E. Underwood : Quantitative Stereology, Addison-Wesley Publishing Co., (1970) 31.
8. W. W. Mullins : J. Appl. Phys., 30 (1959) 77
9. B. Soutiere and H. W. Kerr : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 2595
10. 佐久間健人, 熊谷仁治, 西澤泰二 : 鐵と鋼, 60 (1974) 77
11. T. Sakuma, N. Watanabe and T. Nishizawa : Trans. JIM, 21 (1980) 159
12. R. A. Oriani : Acta Metall., 12 (1964) 1399